

JP1999335452A

1999-12-7

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開平 11 - 335452

(43)【公開日】

平成 11 年 (1999) 12 月 7 日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 335452

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) December 7 days

Public Availability

(43)【公開日】

平成 11 年 (1999) 12 月 7 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) December 7 days

Technical

(54)【発明の名称】

共重合ポリエチレンナフタレート及びそれよりなる繊維

(51)【国際特許分類第 6 版】

C08G 63/672

D01F 6/86 301

304

【FI】

C08G 63/672

D01F 6/86 301 N

304 E

【請求項の数】

2

【出願形態】

OL

【全頁数】

5

(54) [Title of Invention]

COPOLYETHYLENE NAPHTHALATE AND FIBER WHICH CONSISTS OF THAT

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08G 63/672

D01F 6/86 301

304

[FI]

C08G 63/672

D01F 6/86 301 N

304 E

[Number of Claims]

2

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

5

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

JP1999335452A

1999-12-7

特願平11-34511

Japan Patent Application Hei 11 - 34511

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成11年(1999)2月12日

1999 (1999) February 12 days

Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

(31) [Priority Application Number]

特願平10-73996

Japan Patent Application Hei 10 - 73996

(32)【優先日】

(32) [Priority Date]

平10(1998)3月23日

1998 (1998) March 23 days

(33)【優先権主張国】

(33) [Priority Country]

日本(JP)

Japan (JP)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000003001

000003001

【氏名又は名称】

[Name]

帝人株式会社

TEIJIN LTD. (DB 69-054-0885)

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Minamihommachi
1-6-7

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

塚本 亮二

Tsukamoto Ryoji

【住所又は居所】

[Address]

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社
松山事業所内

Inside of Ehime Prefecture Matsuyama City Kita
Yoshida-machi 77 address Teijin Ltd. (DB 69-054-0885)
Matsuyama Works

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

中尾 卓生

Nakao Takuo

【住所又は居所】

[Address]

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社
松山事業所内

Inside of Ehime Prefecture Matsuyama City Kita
Yoshida-machi 77 address Teijin Ltd. (DB 69-054-0885)
Matsuyama Works

Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

【氏名又は名称】

前田 純博

Abstract

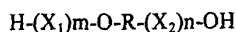
(57)【要約】

【課題】

レギュラーのポリエチレンナフタレートが有している高ヤング率、透明性を保持しつつ、耐疲労性をも改善された繊維を得ることのできるポリエチレンナフタレートを提供すること。

【解決手段】

ポリエチレンナフタレートに、共重合成分として下記構造式にて示される芳香族ジオールアルキレンオキシド付加体成分を、得られる共重合ポリエチレンテレフタレートを基準として、0.1~10重量%共重合する。



(式中、R は p-フェニレン基、m-フェニレン基、4,4'-イソプロピリデンジフェニレン基、4,4'-スルホニルジフェニレン基を表し、 X_1 及び X_2 はオキシエチレン基及び/またはオキシイソプロピレン基を表し、m、n はそれぞれ独立した整数で $m+n=20\sim60$)

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナフタレンジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とし、共重合成分として下記構造式にて示される芳香族ジオールアルキレンオキシド付加体成分を、得られる共重合ポリエチレンナフタレートを基準として、0.1~10 重量%共重合してなる、共重合ポリエチレンナフタレート。

【化 1】



(式中、R は p-フェニレン基、m-フェニレン基、4,4'-イソプロピリデンジフェニレン基、4,4'-スルホニルジフェニレン基を表し、 X_1 及び X_2 はオキシエチレン基及び/またはオキシイソプロピレン基を表し、m、n はそれぞれ独立した整数で $m+n=20\sim60$)

【請求項 2】

[Patent Attorney]

[Name]

Maeda Sumihiro

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

While keeping high Young's modulus, transparency which polyethylene naphthalate of regular has had, offer polyethylene naphthalate which can obtain fiber which is improved also fatigue resistance.

[Means to Solve the Problems]

In polyethylene naphthalate, 0.1 - 10 weight% it copolymerizes with copolyethylene terephthalate which aromatic diol alkylene oxide addition compound component which is shown with below-mentioned structural formula as copolymer component, is acquired as standard.



(In Formula, R displays p-phenylene group, m-phenylene group, 4,4'-isopropylidene diphenylene group, 4,4'-sulfonyl diphenylene group, with integer where the X_1 and X_2 display oxyethylene group and/or oxy isopropylene group, as for m, n become independent respectively $m+n=20\sim60$)

[Claim(s)]

[Claim 1]

It designates naphthalenedicarboxylic acid as main dicarboxylic acid component, designates the ethylene glycol as main glycol component, 0.1 - 10 weight% copolymerizing with copolyethylene naphthalate which aromatic diol alkylene oxide addition compound component which is shown with below-mentioned structural formula as the copolymer component, is acquired as standard, it becomes, copolyethylene naphthalate.

[Chemical Formula 1]



(In Formula, R displays p-phenylene group, m-phenylene group, 4,4'-isopropylidene diphenylene group, 4,4'-sulfonyl diphenylene group, with integer where the X_1 and X_2 display oxyethylene group and/or oxy isopropylene group, as for m, n become independent respectively $m+n=20\sim60$)

[Claim 2]

請求項1記載の共重合ポリエチレンナフタレートよりなる繊維。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリエチレンナフタレートに関し、更に詳しくは、高ヤング率、透明性を保持しつつ耐疲労性の改善された繊維を形成し得る共重合ポリエチレンナフタレートに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンナフタレートは優れた力学特性、化学特性を有しており、特に強度、ヤング率、寸法安定性、耐加水分解性、耐熱性に優れており、繊維製品として広く用いられている。

【0003】

しかしながら、ポリエチレンナフタレートはその分子構造が剛直であるため、糸の伸度、タフネスが低いことから耐疲労性、特に屈曲疲労や摩擦疲労に対しての物性が著しく低く、長期的な使用には適していないという問題点を有している。

【0004】

この問題を解決するために、該ポリエチレンナフタレートに芳香族ジオールアルキレンオキシド付加体を共重合する方法(特開平 6-301147 号公報)、ポリエチレンナフタレートにポリアルキレングリコールを共重合する方法(特開平 2-8216 号公報、特開平 8-34842 号公報)等各種の提案が行われている。

しかしながら、これらの方法において得られるポリマーから得られる繊維は、耐疲労性は向上するものの、ポリエチレンナフタレートと上述の成分との相溶性が低く、共重合するポリアルキレングリコールの共重合量、分子量等によっては、ポリマーが非相溶系となり、繊維の耐疲労性を低下させてしまうという問題を潜在的に有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ポリエチレンナフタレートのホモポリマーが有している、高ヤング率を保持しつ

fiber, which consists of copolyethylene naphthalate which is stated in Claim 1

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards polyethylene naphthalate, furthermore details, while keeping the high Young's modulus, transparency, regard copolyethylene naphthalate which can form fiber where fatigue resistance is improved.

[0002]

[Prior Art]

polyethylene naphthalate has had dynamic property, chemical property which is superior, we are superior in the especially intensity, Young's modulus, dimensional stability, hydrolysis resistance, heat resistance, we are used widely as fiber product.

[0003]

But, it has possessed problem that as for polyethylene naphthalate because the molecular structure is stiff and straight, property from fact that elongation, toughness of the yarn is low vis-a-vis fatigue resistance, especially bending fatigue and frictional fatigue is low is not suitable for long term use considerably.

[0004]

In order to solve this problem, method which copolymerizes aromatic diol alkylene oxide addition compound to said polyethylene naphthalate (Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-301 147 disclosure), various propositions such as method (Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-8216 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-34842 disclosure) which copolymerizes polyalkylene glycol to polyethylene naphthalate are done.

But, regarding to these method, with amount of copolymerization, molecular weight etc of polyalkylene glycol whereas for fiber which is acquired from polymer which is acquired, as for fatigue resistance although it improves, compatibility of polyethylene naphthalate and the above-mentioned component is low, copolymerizes, polymer becomes the incompatible system, fatigue resistance of fiber it had possessed problem that in latent decreases.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

homopolymer of polyethylene naphthalate has had objective of this invention, while keeping high Young's modulus,

つ、耐疲労性をも改善された繊維を得ることのできるポリエチレンナフタレートを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記従来技術に鑑み、ポリエチレンナフタレートの特に共重合成分につき鋭意検討を行い、特定の芳香族ジオールアルキレンオキシド付加体を共重合した共重合ポリエチレンナフタレートが上記問題点を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち本発明によれば、ナフタレンジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とし、共重合成分として下記構造式にて示される芳香族ジオールアルキレンオキシド付加体成分を、得られる共重合ポリエチレンナフタレートを基準として、0.1~10 重量%共重合してなる、共重合ポリエチレンナフタレートを提供することができる。

【0008】

【化 2】

$H-(X_1)_m-O-R-(X_2)_n-OH$ (式中、R は p-フェニレン基、m-フェニレン基、4,4'-イソプロピリデンジフェニレン基、4,4'-スルホニルジフェニレン基を表し、 X_1 及び X_2 はオキシエチレン基及び/またはオキシイソプロピレン基を表し、m、n はそれぞれ独立した整数で $m+n=20\sim60$)

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明において共重合ポリエチレンナフタレートの主たる構成成分は、主たるジカルボン酸成分をナフタレンジカルボン酸とし、主たるグリコール成分をエチレングリコールとするポリエチレンナフタレートである。

【0010】

ここで、“主たる”とは全成分を基準として 80 モル%以上、好ましくは 90 モル%以上が該成分であることをいう。

【0011】

ナフタレンジカルボン酸としては、例えば 2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン

it is to offer polyethylene naphthalate which can obtain fiber which is improved also fatigue resistance.

[0006]

[Means to Solve the Problems]

You consider these inventors to above-mentioned Prior Art, you do diligent investigation concerning especially copolymer component of polyethylene naphthalate, copolyethylene naphthalate which copolymerizes specific aromatic diol alkylene oxide addition compound can solve above-mentioned problem to discover, this invention it reached to completion.

[0007]

Namely according to this invention, it designates naphthalenedicarboxylic acid as main dicarboxylic acid component, designates ethyleneglycol as main glycol component, 0.1 - 10 weight% copolymerizing with copolyethylene naphthalate which aromatic diol alkylene oxide addition compound component which is shown with below-mentioned structural formula as copolymer component, is acquired as standard, it becomes, it can offer copolyethylene naphthalate.

[0008]

[Chemical Formula 2]

$H-(X_1)_m-O-R-(X_2)_n-OH$ (In Formula, R displays p-phenylene group, m-phenylene group, 4,4'-isopropylidene diphenylene group, 4,4'-sulfonyl diphenylene group, with integer where the X_1 and X_2 display oxyethylene group and/or oxy isopropylene group, as for m, n become independent respectively $m+n=20\sim60$)

[0009]

[Embodiment of the Invention]

Regarding to this invention, it is a polyethylene naphthalate where main ingredient of the copolyethylene naphthalate designates main dicarboxylic acid component as naphthalenedicarboxylic acid, designates the main glycol component as ethyleneglycol.

[0010]

Here, 80 mole % or more, preferably 90 mole % or more are said component "main" with all components as standard, you say.

[0011]

As naphthalenedicarboxylic acid, for example 2,6-naphthalenedicarboxylic acid,

酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸を挙げることができ、2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0012】

本発明において上述したポリエチレンナフタレートは、共重合成分として上記構造式で表される芳香族ジオールアルキレンオキシド付加体成分を、共重合ポリエチレンナフタレートを基準として、0.1~10重量%を占めるように共重合する必要がある。

【0013】

ここで、芳香族ジオールアルキレンオキシド付加体における $m+n$ は 20~60 の範囲にある必要がある。

$m+n$ が 20 より小さい場合には、繊維の耐屈曲疲労性が向上せず、一方、60 を超える場合には得られるポリマーが不透明になり、繊維の耐屈曲疲労性も低下する。

$m+n$ の範囲は 25~55 が好ましく、30~50 が更に好ましい。

【0014】

本発明の芳香族ジオールアルキレンオキシド付加体は、非極性溶媒中にて、芳香族ジオールに対してエチレンオキシド、プロピレンオキシドを付加させることにより製造することができるが、この時エチレンオキシドやプロピレンオキシドは単独で使用しても、二種類を併用してランダム共重合体あるいはブロック共重合体としてもどちらでもよい。

【0015】

本発明の芳香族ジオールアルキレンオキシド付加体成分の共重合量は 0.1~10 重量%である必要がある。

該共重合量が 0.1 重量%より少ない場合には、繊維の耐屈曲疲労性が向上しない。

一方、10 重量%を超える場合には、得られるポリマーが不透明になり、繊維の耐屈曲疲労性も低下する。

芳香族ジオールアルキレンオキシド付加体成分の共重合量は好ましくは 0.5~7 重量%であり、更に好ましくは 1~5 重量%である。

【0016】

本発明における共重合ポリエチレンナフタレートは、本発明の効果を損なわない範囲で他のジカ

2,7-naphthalenedicarboxylic acid.

1,5-naphthalenedicarboxylic acid is listed, it is possible, 2 and 6-naphthalenedicarboxylic acid are desirable.

【0012】

Regarding to this invention, polyethylene naphthalate which description above is done aromatic diol alkylene oxide addition compound component which is displayed with above-mentioned structural formula as the copolymer component, in order to occupy 0.1 - 10 weight% with copolyethylene naphthalate as standard, has necessity to copolymerize.

【0013】

Here, as for $m+n$ in aromatic diol alkylene oxide addition compound it is necessary to be range 20 - 60.

When $m+n$ is smaller than 20, flexural fatigue resistance of fiber does not improve, when on one hand, it exceeds 60, polymer which is acquired becomes opaque, also flexural fatigue resistance of fiber decreases.

Range of $m+n$ 25 - 55 is desirable, 30 - 50 furthermore is desirable.

【0014】

In nonpolar solvent, it can produce aromatic diol alkylene oxide addition compound of this invention, by adding the ethylene oxide, propylene oxide vis-a-vis aromatic diol, but this time ethylene oxide and propylene oxide even when with alone using, jointly using two kinds, as random copolymer or block copolymer are good whichever.

【0015】

As for amount of copolymerization of aromatic diol alkylene oxide addition compound component of this invention it is necessary to be 0.1 - 10 weight%.

When said amount of copolymerization is less than 0.1 weight%, flexural fatigue resistance of fiber does not improve.

On one hand, when it exceeds 10 weight%, polymer which is acquired becomes opaque, also flexural fatigue resistance of fiber decreases.

amount of copolymerization of aromatic diol alkylene oxide addition compound component with preferably 0.5~7 weight%, furthermore is preferably 1~5 weight%.

【0016】

copolyethylene naphthalate in this invention may copolymerize other dicarboxylic acid in range which does not

ルポン酸を共重合してもよい。

他のジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、フェニリンダンジカルボン酸、5-スルホキシイソフタル酸金属塩、5-スルホキシイソフタル酸ホスホニウム塩等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等を挙げることができ、これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用しても、どちらでも良い。

【0017】

本発明における共重合ポリエチレンナフタレートは、本発明の効果を損なわない範囲で、他のグリコールを共重合してもよい。

他のグリコールとしては、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等の脂肪族グリコール、o-キシリレングリコール、m-キシリレングリコール、p-キシリレングリコール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)フェニル]プロパン、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)ジフェニルスルホン等の芳香族グリコール、ヒドロキノ、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、レゾルシン、カテコール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェノール類等が挙げられる。

これらは1種を単独で用いても2種以上を併用してもどちらでも良い。

【0018】

本発明における共重合ポリエチレンナフタレートは、本発明の効果を損なわない範囲で、3官能

impair effect of this invention.

As other dicarboxylic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, biphenyl dicarboxylic acid, diphenylether dicarboxylic acid, diphenylsulfone dicarboxylic acid, benzophenone dicarboxylic acid, phenylindane dicarboxylic acid, 5-sulfoxy isophthalic acid metal salt, 5-sulfoxy isophthalic acid phosphonium salt or other aromatic dicarboxylic acid, oxalic acid, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, cyclohexane dicarboxylic acid, decalin dicarboxylic acid or other aliphatic dicarboxylic acid etc is listed, it is possible, these using 1 kind even when, jointly using 2 kinds or more with alone, are good whichever.

【0017】

copolyethylene naphthalate in this invention, in range which does not impair effect of this invention, may copolymerize other glycol.

As other glycol, you can list propylene glycol, tetramethylene glycol, pentamethylene glycol, hexamethylene glycol, octamethylene glycol, decamethylene glycol, neopentylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol and polyethylene glycol, cyclohexanediol, cyclohexane dimethanol or other aliphatic glycol, o-xylylene glycol, m-xylylene glycol, p-xylylene glycol, 1,4-bis(2-hydroxyethoxy) benzene, 1,4-bis(2-hydroxyethoxy ethoxy) benzene, 4,4'-bis(2-hydroxyethoxy) biphenyl, 4,4'-bis(2-hydroxyethoxy ethoxy) biphenyl, 2,2-bis[4-(2-hydroxyethoxy) phenyl] propane, 2,2-bis[4-(2-hydroxyethoxy ethoxy) phenyl] propane, 1,3-bis(2-hydroxyethoxy) benzene, 1,3-bis(2-hydroxyethoxy ethoxy) benzene, 1,2-bis(2-hydroxyethoxy ethoxy) benzene, 4,4'-bis(2-hydroxyethoxy) diphenylsulfone, 4,4'-bis(2-hydroxyethoxy ethoxy) diphenylsulfone or other aromatic glycol, hydroquinone, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, resorcinol, catechol, dihydroxy naphthalene, dihydroxy biphenyl, dihydroxy diphenylsulfone or other biphenol etc.

These even when using 1 kind with alone, jointly using 2 kinds or more, even with which are good.

【0018】

copolyethylene naphthalate in this invention, in range which does not impair effect of this invention, may copolymerize

基以上のポリカルボン酸またはポリヒドロキシ化合物、例えばトリメリット酸、ペンタエリスリトールを共重合してもよい。

【0019】

本発明における共重合ポリエチレンナフタレートには、必要に応じて滑剤、顔料、染料、酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤、艶消剤等の添加剤を配合することが出来る。

【0020】

本発明における共重合ポリエチレンナフタレートは、前記のナフタレンジカルボン酸および/またはその低級アルキルエステルを主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするグリコール成分と、共重合成分として上述の芳香族ジオールアルキレンオキシド付加体とを重縮合反応させることにより製造できる。

【0021】

上記ナフタレンジカルボン酸の低級アルキルエステルとしては、ジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等を挙げることができる。

好ましくは、ジメチルエステルである。

【0022】

ここで本発明の共重合ポリエチレンナフタレートを製造する際の共重合成分としての芳香族ジオールアルキレンオキシド付加体の添加時期については特に制限はないが、直接重合法によりポリエチレンナフタレートを製造する場合にはエステル化反応終了後に添加し、エステル交換法によってポリエチレンナフタレートを製造する場合には、エステル交換反応終了後に添加すればよい。

【0023】

本発明の共重合ポリエチレンナフタレートは目的、用途に応じて固相重合反応を行って更に重合度を高めてもよい。

【0024】

本発明の共重合ポリエチレンナフタレート繊維を製造するには特に制限はなく、通常のポリエステル繊維を製造する従来公知の方法で製造することができ、紡糸後、未延伸糸を巻き取り別途延伸する方法、未延伸糸をいったん巻き取ることなく連続して延伸を行う方法、紡糸速度5000m/min以上の高速で熔融紡糸し延伸過程を省略する方法、熔融紡糸後、凝固浴中で未延

polycarboxylic acid or polyhydroxy compound, for example trimellitic acid, pentaerythritol above trifunctional basis.

【0019】

To copolyethylene naphthalate in this invention, according to need lubricant, pigment, dye, antioxidant, photostabilizer, heat stabilizer, light blocking agent, whitener or other additive is combined is possible.

【0020】

It can produce copolyethylene naphthalate in this invention, by condensation polymerization doing the above-mentioned aromatic diol alkylene oxide addition compound as dicarboxylic acid component and designate ethyleneglycol as main component glycol component and copolymer component which designate lower alkyl ester of the aforementioned naphthalenedicarboxylic acid and/or as main component.

【0021】

As lower alkyl ester of above-mentioned naphthalenedicarboxylic acid, dimethyl ester and the diethyl ester, dipropyl ester etc can be listed.

It is a preferably, dimethyl ester.

【0022】

When producing copolyethylene naphthalate of this invention here, concerning addition time of aromatic diol alkylene oxide addition compound as copolymer component there is not especially restriction. When polyethylene naphthalate is produced with direct polymerization method it adds after esterification reaction ending and when polyethylene naphthalate is produced with transesterification method, if it should have added after transesterification ending.

【0023】

copolyethylene naphthalate of this invention doing solid phase polymerization reaction, according to objective, application furthermore may raise degree of polymerization.

【0024】

copolyethylene naphthalate fiber of this invention is produced, there is not especially restriction, it produces with method of prior public knowledge which produces the conventional polyester fiber it to be possible, after yarn-spinning, method windup other way of drawing unstretched fiber. Continuing without retracting unstretched fiber once, method of doing the drawing. Method melt spinning of doing with high speed of spinning rate 5000

伸糸を冷却固化した後、加熱媒体中または加熱ローラー等の接触加熱下、あるいは非接触型ヒーターで延伸する方法などをいずれも採用することができる。

また、熔融紡糸の際にカルボジイミド等の加水分解抑制剤、ビスオキサゾリン等の鎖延長剤を添加しても良い。

【0025】

本発明の共重合ポリエチレンナフタレートよりなる繊維の単繊維織度には特に制限はないが、本発明の共重合ポリエチレンナフタレートよりなる繊維は高いヤング率を有しつつ高い耐疲労性を有しており、単繊維織度で 2~15De 程度の細い繊維を形成することも可能であり、例えば極細のたわし、ブラシ等も製造することができる。

【0026】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれにより何等限定を受けるものではない。

尚、実施例中の各値は以下の方法により測定した。

【0027】

(1)固有粘度:フェノール/テトラクロロエタン(重量比 6:4)混合溶媒中、35 deg C にて測定した。

(2)ジエチレングリコール(以下、DEG と称することがある。)含有量:抱水ヒドラジンをういてポリマーを分解し、ガスクロマトグラフィー((株)日立製作所製「263-70」型)を用いて定量した。

(3)強伸度、結節強度(繊維):JIS L1070 記載の方法に準拠して測定した。

(4)ヤング率(繊維):JIS L1073 記載の方法に準拠して測定した初期引張抵抗度から見掛ヤング率を算出した。

(5)ヘーズ:ペレットを 180 deg C、3 時間乾燥した後、(株)名機製作所製射出成形機 100DM を用いて成形温度 310 deg C、金型温度 15 deg C にて厚さ 4mm、一辺 10cm のプレート成形し日本電色工業(株)製濁度計 Color&Color Difference Meter MODEL「1001DP」にて測定した。

m/min or greater and abbreviating drawing process. cooling and solidification after doing unstretched fiber, method etc which is drawn with in heated medium or under, or noncontact type heater heater roller or other contact heating in each case can be adopted after melt spinning and in coagulation bath.

In addition, carbodiimide or other hydrolysis inhibitor, it is good adding bisoxazoline or other chain extender case of melt spinning.

【0025】

There is not especially restriction in single filament fineness of fiber which consists of copolyethylene naphthalate of this invention. copolyethylene naphthalate of this invention fiber which consists of while to possess high Young's modulus has had high fatigue resistance, also being possible to form the fiber whose 2 - 15 De extent are thin with single filament fineness can produce also the scouring pad, brush etc of for example ultrafine.

【0026】

【Working Example(s)】

this invention furthermore is explained concretely below, with Working Example, but this invention is not something which because of this receives limitation such as what.

Furthermore it measured each value in Working Example due to method below.

【0027】

In (1) inherent viscosity: phenol/tetrachloroethane (weight ratio 6:4) mixed solvent, it measured with 35 deg C.

It disassembled polymer making use of (2) diethylene glycol (Below, it names DEG, is.) content: hydrazine hydrate, quantification it did making use of gas chromatography (Hitachi, Ltd. make "263 - 70" type).

Conforming to method which is stated in (3) tenacity, knot intensity (fiber): JIS L1070, it measured.

Conforming to method which is stated in (4) Young's modulus (fiber): JIS L1073, it noticed from initial tensile modulus which it measured and calculated Young's modulus.

180 deg C, 3 hours after drying (5) haze: pellet, Ltd. Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) make making use of injection molding machine 100 DM with molding temperature 310 deg C, mold temperature 15 deg C plate of thickness 4 mm, one edge 10 cm it formed and Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708) make measured with turbidity meter color&color Difference Meter model "1001 DP".

[0028]

[実施例 1] ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジメチル 100 重量部およびエチレングリコール 67 重量部を、エステル交換触媒として酢酸マンガ四水塩 0.03 重量部を使用して、常法に従ってエステル交換反応させた後、トリメチルフォスフェート 0.023 重量部を添加し実質的にエステル交換反応を終了させた。

次いで、三酸化アンチモン 0.024 重量部、ビスフェノール A エチレンオキシド 30 モル付加体 ($m+n=30$) 2 重量部を添加し、引き続き高温高真空下で常法にて重縮合反応を行って、固有粘度 0.64 dl/g の共重合ポリエチレンナフタレートペレットを得た。

この改質ポリエチレンナフタレートのペレットを 180 deg C で 3 時間乾燥後、孔径 0.27mm、孔数 24 ホールの口金を用いて 310 deg C で熔融紡糸を行い、400m/min で引き取った。

得られた未延伸糸を 150 deg C に加熱された供給ローラー上で最大延伸倍率の 65% となるように延伸し、引続いて 240 deg C に加熱された熱板上で定長熱処理し、75De/24fil の延伸糸を得た。

得られた繊維の特性を表 1 に示す。

[0029]

[実施例 2] 実施例 1 において、ビスフェノール A エチレンオキシド 30 モル付加体の仕込量を 4 重量部に変更すること以外は同様の操作を行なって延伸糸を得た。

得られた繊維の特性を表 1 に示す。

[0030]

[実施例 3] 実施例 1 において、ビスフェノール A エチレンオキシド 30 モル付加体から代えてビスフェノール A プロピレンオキシド 23 モル付加体 ($m+n=23$) を用いること以外は同様の操作を行なって延伸糸を得た。

得られた繊維の特性を表 1 に示す。

[0031]

[実施例 4] 実施例 1 において、ビスフェノール A エチレンオキシド 30 モル付加体から代えて 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンエチレンオキシド 30 モル付加体 ($m+n=30$) を用いること以外は同様の操作を行なって延伸糸を得た。

得られた繊維の特性を表 1 に示す。

[0032]

[0028]

Using manganese acetate tetrahydrate 0.03 parts by weight with [Working Example 1] naphthalene-2,6-dicarboxylic acid dimethyl 100 parts by weight and ethyleneglycol 67 parts by weight, as ester exchange catalyst, following to conventional method, after transesterification, it added trimethyl phosphate 0.023 parts by weight and ended transesterification substantially.

Next, antimony trioxide 0.024 parts by weight, bisphenol A ethylene oxide 30 mole addition compound ($m+n=30$) 2 parts by weight were added, under high temperature high vacuum condensation polymerization was done continuously with conventional method, copolyethylene naphthalate pellet of inherent viscosity 0.64 dl/g was acquired.

pellet of this improvement polyethylene naphthalate with 180 deg C it did melt spinning with 310 deg C 3 hours drying later, making use of spinneret of the hole diameter 0.27 mm, number of holes 24 hole, received with 400 m/min.

That unstretched fiber which it acquires it becomes 65% of maximum draw ratio on the feed roller which is heated to 150 deg C, drawing, continuing, constant length thermal processing it did on hot plate which is heated to 240 deg C acquired drawn fiber of 75 De/24fil.

characteristic of fiber which it acquires is shown in Table 1.

[0029]

In [Working Example 2] Working Example 1, other than thing which modifies addition quantity of the bisphenol A ethylene oxide 30 mole addition compound in 4 parts by weight operating in same way, it acquired drawn fiber.

characteristic of fiber which it acquires is shown in Table 1.

[0030]

In [Working Example 3] Working Example 1, replacing from bisphenol A ethylene oxide 30 mole addition compound, other than thing which uses bisphenol A propylene oxide 23 mole addition compound ($m+n=23$) operating in same way, it acquired drawn fiber.

characteristic of fiber which it acquires is shown in Table 1.

[0031]

In [Working Example 4] Working Example 1, replacing from bisphenol A ethylene oxide 30 mole addition compound, other than thing which uses 4,4'-dihydroxy diphenylsulfone ethylene oxide 30 mole addition compound ($m+n=30$) operating in same way, it acquired the drawn fiber.

characteristic of fiber which it acquires is shown in Table 1.

[0032]

[実施例 5] 実施例 1 において、ビスフェノール A エチレンオキシド 30 モル付加体から代えて、ハイドロキノンエチレンオキシド 30 モル付加体 ($m+n=30$) を用いること以外は同様の操作を行なって延伸糸を得た。

得られた繊維の特性を表 1 に示す。

【0033】

[実施例 6] ナフタレン-2,6-ジカルボン酸 88.5 重量部、エチレングリコール 30 重量部を常温でスラリー化し、攪拌機付オートクレーブに仕込み、 3kg/cm^2 の加圧下、 270 deg C にてエステル化反応させた。

次いで、三酸化アンチモン 0.024 重量部、ビスフェノール A エチレンオキシド 30 モル付加体 ($m+n=30$) 2 重量部を添加し、引き続き高温高真空下で常法にて重縮合反応を行って、固有粘度 0.63 dl/g の共重合ポリエチレンナフタレートペレットを得た。

得られた共重合ポリエチレンナフタレートペレットは実施例 1 と同様の操作を行って延伸糸を得た。

得られた繊維の特性を表 1 に示す。

【0034】

[比較例 1] 実施例 1 において、ビスフェノール A エチレンオキシド 30 モル付加体を添加しないこと以外は同様の操作を行って、2,6-ポリエチレンナフタレートホモポリマーを製造し、得られたポリマーを用いて実施例 1 と同様の操作を行って延伸糸を得た。

得られた繊維の特性を表 1 に示すが、得られた延伸糸は結節強度が不十分であった。

【0035】

[比較例 2] 実施例 1 において、ビスフェノール A エチレンオキシド 30 モル付加体の仕込量を 12 重量部に変更すること以外は同様の操作を行って延伸糸を得た。

得られた繊維、フィルムの特性を表 1 に示すが、得られた延伸糸は結節強度が不十分であり、ヘーズ評価においても不透明であった。

【0036】

[比較例 3] 実施例 1 において、ビスフェノール A エチレンオキシド 30 モル付加体から代えて、ビスフェノール A エチレンオキシド 15 モル付加体 ($m+n=15$) を用いること以外は同様の操作を行っ

In [Working Example 5] Working Example 1, replacing from bisphenol A ethylene oxide 30 mole addition compound, other than thing which uses hydroquinone ethylene oxide 30 mole addition compound ($m+n=30$) operating in same way, it acquired drawn fiber.

characteristic of fiber which it acquires is shown in Table 1.

【0033】

slurrying it did [Working Example 6] naphthalene-2,6-dicarboxylic acid 88.5 parts by weight, ethyleneglycol 30 parts by weight with ambient temperature, inserted in stirrer equipped autoclave, under pressurizing 3 kg/cm^2 , esterification reaction did with 270 deg C .

Next, antimony trioxide 0.024 parts by weight, bisphenol A ethylene oxide 30 mole addition compound ($m+n=30$) 2 parts by weight were added, under high temperature high vacuum condensation polymerization was done continuously with conventional method, copolyethylene naphthalate pellet of inherent viscosity 0.63 dl/g was acquired.

copolyethylene naphthalate pellet which it acquires doing operation of being similar to Working Example 1 acquired drawn fiber.

characteristic of fiber which it acquires is shown in Table 1.

【0034】

In [Comparative Example 1] Working Example 1, other than thing which does not add bisphenol A ethylene oxide 30 mole addition compound operating in same way, it produced 2 and 6 -polyethylene naphthalate homopolymer, doing the operation of being similar to Working Example 1, making use of polymer which is acquired it acquired drawn fiber.

characteristic of fiber which it acquires is shown in Table 1, but drawn fiber which is acquired knot intensity was insufficient.

【0035】

In [Comparative Example 2] Working Example 1, other than thing which modifies addition quantity of the bisphenol A ethylene oxide 30 mole addition compound in 12 parts by weight operating in same way, it acquired drawn fiber.

characteristic of fiber, film which it acquires is shown in Table 1, but, drawn fiber which is acquired knot intensity being insufficient, was opaque regarding haze evaluation.

【0036】

In [Comparative Example 3] Working Example 1, replacing from bisphenol A ethylene oxide 30 mole addition compound, other than thing which uses bisphenol A ethylene oxide 15 mole addition compound ($m+n=15$) operating in same way, it

て延伸系を得た。

得られた繊維の特性を表 1 に示すが、得られた延伸系は結節強度が不十分であった。

【0037】

[比較例 4]実施例 1 において、ビスフェノール A エチレンオキシド 30 モル付加体から代えて、ポリエチレングリコール(分子量 1500)を用いること以外は同様の操作を行って延伸系を得た。

得られた繊維の特性を表 1 に示すが、得られた延伸系は結節強度が不十分であった。

【0038】

[比較例 5]実施例 1 において、ビスフェノール A エチレンオキシド 30 モル付加体から代えてポリエチレングリコール(分子量 3000)を用いること以外は同様の操作を行って延伸系を得た。

得られた繊維の特性を表 1 に示すが、得られた延伸系は結節強度が不十分であった。

【0039】

[比較例 6]実施例 1 において、ビスフェノール A エチレンオキシド 30 モル付加体から代えてビスフェノール A エチレンオキシド 7 モル付加体 ($m+n=7$)を用いること以外は同様の操作を行って延伸系を得た。

得られた繊維の特性を表 1 に示すが、得られた延伸系は結節強度が不十分であった。

【0040】

【表 1】

acquired drawn fiber.

characteristic of fiber which it acquires is shown in Table 1, but drawn fiber which is acquired knot intensity was insufficient.

[0037]

In [Comparative Example 4] Working Example 1, replacing from bisphenol A ethylene oxide 30 mole addition compound, other than thing which uses polyethylene glycol (molecular weight 1500) operating in same way, it acquired drawn fiber.

characteristic of fiber which it acquires is shown in Table 1, but drawn fiber which is acquired knot intensity was insufficient.

[0038]

In [Comparative Example 5] Working Example 1, replacing from bisphenol A ethylene oxide 30 mole addition compound, other than thing which uses polyethylene glycol (molecular weight 3000) operating in same way, it acquired drawn fiber.

characteristic of fiber which it acquires is shown in Table 1, but drawn fiber which is acquired knot intensity was insufficient.

[0039]

In [Comparative Example 6] Working Example 1, replacing from bisphenol A ethylene oxide 30 mole addition compound, other than thing which uses bisphenol A ethylene oxide 7 mole addition compound ($m+n=7$) operating in same way, it acquired drawn fiber.

characteristic of fiber which it acquires is shown in Table 1, but drawn fiber which is acquired knot intensity was insufficient.

[0040]

[Table 1]

	共重合成分	共重合成分 仕込量(重量部)	DEG含有量 (mol%)	固有粘度	繊維物性					射出成形品物性	
					延伸倍率 (倍)	強度 (g/den)	伸度 (%)	結節強度 (g/den)	ヤング率 (kg/mm ²)	ヘーズ (%)	
実施例 1	BPA-30EO	2	1.2	0.64	5.48	4.82	13.3	4.64	2079	3.1	
実施例 2	BPA-30EO	4	1.3	0.65	5.38	4.96	15.6	4.65	2140	3.0	
実施例 3	BPA-23PO	2	1.3	0.63	5.40	5.01	14.0	4.46	2054	4.1	
実施例 4	DHDS-30EO	2	1.4	0.63	5.45	4.90	13.3	4.67	2166	3.2	
実施例 5	HQ-30EO	2	1.3	0.64	5.42	4.89	12.5	4.43	2088	2.8	
実施例 6	BPA-30EO	2	2.1	0.63	5.49	4.79	13.4	4.52	2051	3.5	
比較例 1	—	0	1.3	0.62	4.78	5.00	9.0	3.30	2088	2.6	
比較例 2	BPA-30EO	12	1.8	0.69	5.46	4.10	17.4	3.67	2025	90.8	
比較例 3	BPA-15EO	2	1.4	0.61	5.14	4.78	13.3	3.70	2035	2.9	
比較例 4	PEG1500	2	1.3	0.65	5.43	4.74	15.1	3.80	2020	2.8	
比較例 5	PEG3000	2	1.2	0.64	5.46	4.91	14.6	3.45	2151	3.5	
比較例 6	BPA-7EO	2	1.4	0.66	6.03	4.84	14.8	3.69	2040	2.9	

BPA-7EO : ビスフェノールAエチレンオキシド 7モル付加体、BPA-15EO : ビスフェノールAエチレンオキシド 15モル付加体

BPA-30EO : ビスフェノールAエチレンオキシド 30モル付加体、BPA-23PO : ビスフェノールAプロピレンオキシド 23モル付加体

DHDS-30EO : 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンエチレンオキシド 30モル付加体、HQ-30EO : ハイドロキノンエチレンオキシド 30モル付加体

PEG1500 : ポリエチレン glycol (分子量 1500)、PEG3000 : ポリエチレン glycol (分子量 3000)

DEG : ジエチレン glycol

[0041]

【発明の効果】

本発明の共重合ポリエチレンナフタレートよりなる繊維は、高いヤング率を保持しつつ、優れた強伸度と結節強度とを有しており、タイヤコード、ドライヤーキャンバス、スクリーン紗等に好適に使用する事ができる。

[0041]

[Effects of the Invention]

copolyethylene naphthalate of this invention fiber which consists of, while to keep the high Young's modulus, has had tenacity and knot intensity which are superior, can use for ideal in tire cord, dryer canvas, screen crepe etc.